

УДК 547.621:542.958.1:547.553.1

## ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИНИТРОПРОИЗВОДНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ

*О.В.Корякова, Т.И.Горбунова, А.Я.Запевалов, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин*  
Институт органического синтеза УрО РАН  
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20  
saloutin@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 12 августа 2002 г.

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы продукты восстановления нитрогрупп в динитропентахлорбифенилах чугуной стружкой в присутствии растворов электролитов, цинковой пылью в кислой и щелочной средах, хлоридом олова (II) в соляной кислоте. Разработана методика определения диаминопентахлорбифенилов в смесях, являющихся результатом восстановления различными реагентами.

**Корякова Ольга Васильевна** – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия органических, неорганических и координационных соединений.

Автор более 120 публикаций.

**Горбунова Татьяна Ивановна** – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: химия полифторированных диенов и оксиранов, реагентные методы переработки полихлорбифенилов.

Автор более 40 публикаций.

**Запевалов Александр Яковлевич** – ведущий научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: химия полифторированных алкенов, диенов и оксиранов, реагентные методы переработки полихлорбифенилов.

Автор более 130 публикаций.

**Салоутин Виктор Иванович** – заведующий лабораторией фторорганических соединений Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: химия фторсодержащих ди- и трикарбонильных соединений.

Автор более 300 публикаций.

**Чупахин Олег Николаевич** – директор Института органического синтеза УрО РАН, заведующий кафедрой органической химии Уральского государственного технического университета УПИ, доктор химических наук, академик РАН.

Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, медицинская химия, химия объектов окружающей среды, исследование структуры сложных органических соединений.

Автор более 500 публикаций, 100 изобретений и 6 монографий.

### Введение

В настоящее время технические полихлорбифенилы (ПХБ), ранее широко использовавшиеся на производстве (жидкие диэлектрики, смазочные материалы, гидравлические жидкости, пластификаторы и др.), причислены к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) и являются ис-

точниками суперэкоотоксикантов - полихлордибензодиоксинов (ПХДД) и полихлордибензофуранов (ПХДФ) [1]. Сегодня на территории РФ повсеместно проводятся мероприятия по изъятию ПХБ из технологических процессов и их изоляции. Предпринимаются шаги по разработке альтернативных жидкостей, проводятся широкомасштаб-

ные поиски методов обезвреживания (переработки) ПХБ и ПХБ – содержащих материалов.

Основной вклад в решение проблемы утилизации ПХБ вносит термический метод (сжигание). Однако этот способ имеет свои ограничения («правило трех Т») и недостатки: безвозвратно тратятся энергетические и материальные ресурсы, возможно образование при сжигании примесей диоксинового характера (ПХДД, ПХДФ).

На наш взгляд, наиболее перспективными методами обезвреживания технических ПХБ являются реагентные, цель которых – перевод базовых продуктов в малотоксичные (нетоксичные) коммерчески полезные материалы.

Ранее сообщалось о возможных путях обезвреживания этого класса соединений, охарактеризованы имеющиеся реагентные методы переработки ПХБ [2]. Богатый синтетический потенциал ПХБ как исходных соединений позволяет дополнить и расширить круг реагентных методов переработки.

Известно, что диаминопроизводные ряда бифенила являются ценными полупродуктами для синтеза азокрасителей [3] и создания полимерных композиций [4].

Целью настоящего исследования является оценка эффективности наиболее доступных лабораторных методов получения диаминопроизводных технических ПХБ, содержащих широкий круг изомеров.

### Методика эксперимента

Чистота полученных смесей контролировалась на газожидкостном хроматографе Shimadzu GC-14A с системой обработки данных Chromatopac C-RGA с пламенно-ионизационным детектором (кварцевая капиллярная колонка HP-5 длиной 30 м с внутренним диаметром 0,2 мм, газ-носитель – азот). Ввод 5 % - ных растворов в толуоле синтезированных соединений осуществлялся при начальной температуре колонки 100°C с последующими выдержкой (3 мин) и программированием поднятия температуры до 280°C (10°C / мин), температура испарителя – 280°C, детектора – 300°C.

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Specord 75-IR в пленке из толуола в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. Полноты испарения растворителя при приготовлении пленок добивались вакуумированием при t<sub>комн</sub><sup>о</sup> / 6 мм рт. ст. и контролировали по исчезновению в ИК спектре полосы поглощения толуола в области 3025 см<sup>-1</sup>. Для каждой стандартной смеси и продуктов реакций выполнено три параллельных измерения.

**Пентахлорбифенилы (ПХБ-5 (I)).** При подготовке к работе из технической смеси ПХБ предварительно отгоняли 1, 2, 4 – трихлорбензол (около 10 % мас.), т. кип. 218–220°C. Остаток перегоняли в вакууме масляного насоса, собирая фракцию с т. кип. 192 – 218°C / 5 мм рт. ст. Получили ПХБ-5 (I) в виде вязкой жидкости светло-желтого цвета. ИК спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3090, 3070, 1460, 1445, 1375, 1335 (C – H). Найдено, %: C 44,28; H 1,65; Cl 54,07; C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 44,15; H 1,54; Cl 54,31.

**Динитропентахлорбифенилы (II).** В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, обратным водным холодильником и капельной воронкой и помещенный на кипящую водяную баню, вносили 195,9 г (0,6 моль) ПХБ-5 (I) и прикапывали при интенсивном перемешивании приготовленную нитрующую смесь (120 мл HNO<sub>3</sub>(конц.) и 144 мл [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 % SO<sub>3</sub>]). По окончании прикапывания перемешивали 8 ч и вносили 20 мл олеума. Перемешивание продолжали 6 ч и добавляли аналогичную первоначальной порцию нитрующей смеси. Через 9 ч прекращали перемешивание и отмывали продукт нитрования горячей водой до pH 7. После высушивания получили 247,4 г (99 %) смеси динитропентахлорбифенилов (II), представляющую собой твердый продукт желтого цвета с т. пл. 72 – 74°C. ИК спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1550, 1335 (NO<sub>2</sub>). Найдено, %: C 34,19; H 0,76; Cl 42,68; N 6,77; C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 34,61; H 0,73; Cl 42,57; N 6,73.

Контроль за процессом нитрования смеси соединений (I) осуществляли с помощью реакции Яновского. Отбор проб из реакционной массы осуществляли через каждые 2 ч. Методика реакции Яновского подробно описана в работе [5]. Холостой опыт реакции Яновского [смесь ПХБ-5 (I), ацетона и раствора натриевой щелочи] представляет собой трехслойную несмешивающуюся после встряхивания жидкость исходных реагентов [снизу вверх: ПХБ-5 (I), бесцветный раствор NaOH, неокрашенный ацетон]. Контрольный образец [смесь динитропентахлорбифенилов (II), ацетона и раствора натриевой щелочи] является однородной непрозрачной в проходящем свете жидкостью интенсивного коричневого с красным оттенком цвета.

**Диаминопентахлорбифенилы (III).** В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, обратным водным холодильником и капельной воронкой и помещенный на кипящую водяную баню, вносили 41,6 г (0,1 моль) смеси соединений (II) и прикапывали приготовленную смесь из 162,7 (0,72 моль) SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и 146 мл HCl(конц.). По окончании прикапывания реакцион-

ную массу перемешивали 2 ч. Затем отмывали водой, раствором соды, и снова водой до слабокислой среды. Твердый продукт собирали и высушивали. Затем высушенное вещество растворяли в толуоле и декантировали с твердого осадка, представляющего собой  $\text{SnCl}_4$ . Толуол отгоняли, остаток вакуумировали. Выход «сырца» - смеси диаминопентахлорбифенилов (III) составил 30,6 г (86 %). Продукт (III) перегоняли в вакууме масляного насоса, т. кип. 249-256 °C / 6 мм. Получили 25,3 г (71 %) смеси соединений (III). ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3460, 3365 (валентные колебания NH), 1600 (деформационные колебания NH). Найдено, %: C 40,57; H 1,89; Cl 49,76; N 7,74;  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_5\text{N}_2$ . Вычислено, %: C 40,43; H 1,98; Cl 49,73; N 7,86.

**Восстановление смеси (II) цинковой пылью в щелочной среде.** В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, капельной воронкой, обратным водным холодильником, вносили 3,0 г (0,167 моль) воды, 0,2 г (0,036 моль) KOH и перемешивали до полного растворения щелочи. Затем при перемешивании вносили в реактор 7,8 г (0,12 моль) цинковой пыли, прикапывали раствор 8,2 г (0,02 моль) соединений (II) в 30 мл бензола и помещали реактор на кипящую водяную баню. Перемешивали 3 ч и охлаждали. Затем отделяли бензольный слой. К оставшемуся в реакторе шламу добавляли 20 мл бензола и кипятили 10 мин, охлаждали. Бензольные слои объединяли, помещали в реактор и вносили 30 мл  $\text{HCl}_{\text{разб}}$ . Перемешивали 1 ч при кипении реакционной массы, отделяли бензольный слой и промывали его до нейтральной среды. Бензол отгоняли, остаток вакуумировали при 45-22 °C / 6 мм рт. ст. Получили 7,5 г смеси соединений (II, III). Выход диамина (III) составил 14% (по данным градуировочной зависимости).

**Восстановление смеси (II) цинковой пылью в кислой среде.** В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, капельной воронкой и обратным водным холодильником, вносили 2,6 г (0,04 моль) цинковой пыли, 20 мл EtOH и 4,2 г (0,01 моль) смеси соединений (II). Реактор помещали на кипящую водяную баню и перемешивали до расплавления смеси (II). Затем прикапывали 4,3 г (0,05 моль) ледяной уксусной кислоты. Перемешивали 2,5 ч, охлаждали. Добавляли 15 мл толуола и кипятили 10-15 минут. Охлаждали, жидкую часть декантировали с осадка в делительную воронку, отделяли верхний слой. К оставшемуся в реакторе шламу добавляли еще 20 мл толуола, кипятили 10 мин, охлаждали. Толуольные слои объединяли, промывали до нейтральной среды. Толуол отгоняли. Остаток вакуумировали при

65-32 °C / 6 мм рт. ст. Получили 3,9 г смеси соединений (II, III). Выход диамина (III) составил более 45 % (по данным градуировочной зависимости).

**Восстановление смеси (II) чугуными стружками в присутствии раствора электролита.**

а) В трехгорлый реактор, снабженный механической мешалкой, капельной воронкой и обратным водным холодильником, помещали 54,0 г (3 моль) воды, 1,0 г чугунной стружки (в пересчете на Fe – 0,97 г (0,017 моль)) и прикапывали 3 мл (3,5 г, 0,034 моль)  $\text{HCl}_{\text{конц}}$  (протравливали). Вносили в реактор 20,8 г (0,05 моль) смеси соединений (II), помещали реактор на кипящую водяную баню и перемешивали до расплавления смеси (II). Затем вносили 14,4 г чугунной стружки (в пересчете на Fe – 14,0 г (0,25 моль)) и перемешивали 2 ч. В реактор добавляли 50 мл толуола, кипятили при перемешивании 10 мин., охлаждали, декантировали жидкую часть в делительную воронку, отделяли толуольный слой. К оставшемуся в реакторе шламу добавляли 20 мл толуола и кипятили 10 мин. Толуольные слои объединяли, промывали до нейтральной среды и фильтровали через бумажный фильтр. Толуол отгоняли. Продукт вакуумировали при 65-35 °C / 6 мм рт. ст. Получили 15,5 г смеси соединений (II, III). Выход диамина (III) составил 33 % (по данным градуировочной зависимости).

б) Аналогично методике а) (по нагрузкам реагентов, по аппаратурному исполнению и по выделению продуктов реакции) осуществляли восстановление смеси (II) чугунной стружкой. Отличием является порционное внесение чугунной стружки: 5 x 2,9 г через каждые 2 ч. Общее время реакции составило 10 ч. Получили 18,6 г смеси соединений (II, III). Выход диамина (III) составил более 45 % (по данным градуировочной зависимости).

## Результаты и обсуждение

Основным классом веществ, из которых получают ароматические аминопроизводные, являются нитроароматические соединения [3]. Среди таких производных группы бифенила общеизвестны как моно- [3, 6], так и динитропроизводные [7]. Мононитробифенилы обычно получают не прямым нитрованием бифенила, а косвенными методами из различных моноподерных производных [6]. Обработка бифенила нитрующей смесью приводит к получению 4, 4' - динитробифенила [7]. Соединения более глубокого нитрования при обработке бифенила нитрующей смесью в реакционной массе не обнаружены. Получение других динитропроизводных бифенила также сопряжено с использованием косвенных методов.

В ходе настоящего исследования разработан



метод нитрования смеси пентахлорбифенилов ПХБ-5 (I), являющихся среднестатистическими компонентами технических ПХБ. Результаты изучения изомерного состава технической смеси ПХБ, применяемой на предприятиях Уральского региона, методом ГЖХ представлены ранее (всего 11 основных составляющих: тетра-, пента- и

гексахлорбифенилы) [8]. Введение нитрогрупп в ПХБ-5 (I) проводили обработкой его смесью азотной кислоты и олеума (20 %  $\text{SO}_3$ ). Качественный контроль за протеканием процесса нитрования и глубиной превращения исходной смеси (I) осуществляли с помощью реакции Яновского [5] (см. методику эксперимента, табл. 1).

Таблица 1

Данные анализа проб реакцией Яновского в процессе нитрования ПХБ-5 (I)

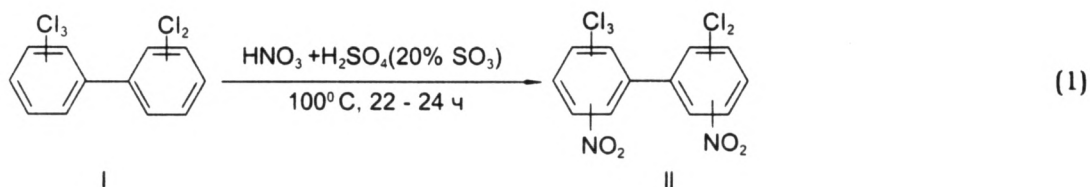
Номер опыта	Время отбора проб, ч	Цвет ацетонового слоя	Количество непрореагировавшего ПХБ-5 (I)	
			мл	г
1	2	Светло-коричневый, прозрачный	1,20	1,81
2	4	-//-	0,45	0,68
3	6	-//-	0,23	0,35
4	8	-//-	-	-
5*	10	-//-	-	-
6.	12	Коричневый, прозрачный	-	-
7**	14	-//-	-	-
8	16	-//-	-	-
9	18	-//-	-	-
10	20	-//-	-	-
11	22	Коричневый с красным оттенком, непрозрачный в проходящем свете	-	-
12	24	-//-	-	-

\*После отбора этой пробы в реакционную смесь вносят дополнительное количество олеума (см. методику эксперимента).

\*\* После отбора этой пробы в реакционную массу вносят порцию нитрующей смеси (см. методику эксперимента).

Элементный анализ полученной после нитрования смеси (II) показывает, что в условиях реакции возможно введение в молекулы исходных ПХБ-5 (I) двух нитрогрупп (уравнение (1)). Продукты более глубокого нитрования обнаружены не

были (как и в случае с нехлорированным бифенилом). На рис. 1 представлены данные ГЖХ, которые доказывают полную конверсию ПХБ-5 (I) в реакции нитрования.



Следующим этапом настоящей работы стал поиск наиболее эффективных лабораторных методов восстановления динитропентахлорбифенилов (II).

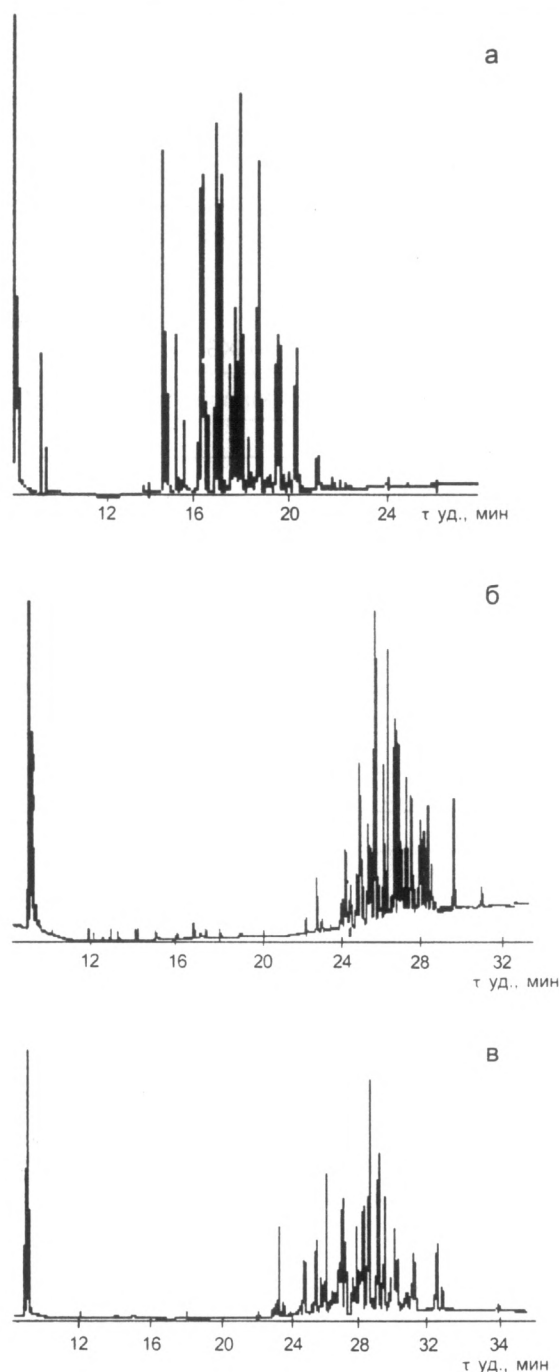
Критерии, по которым нами отбирались наиболее приемлемые методы восстановления двух нитрогрупп смесей (II), следующие:

1. Сравнительно мягкие условия (температура процесса не должна превышать  $200^\circ\text{C}$ . Повышение температуры выше этого значения может спровоцировать образование диоксиноподобных

соединений [9]. Давление также не должно быть повышенным, а время реакции, по возможности, должно быть коротким).

2. Относительная дешевизна реагентов.

3. Полная конверсия исходных смесей соединений (II) и высокий выход диаминопентахлорбифенилов (III) (при низком выходе целевых соединений образуется значительное количество отходов реакции, которые также требуют обезвреживания. Эта ситуация повлечет за собой дополнительные энергетические и материальные затраты).



**Рис. 1.** Хроматограмма 5%-ных растворов в толуоле технических пентахлорбифенилов (I) (а), динитропентахлорбифенилов (II) (б), диаминопентахлорбифенилов (III) (в);  $\tau_{\text{уд}}$  - время удерживания, мин

В связи с выдвигаемыми требованиями наиболее подходящими и доступными в лабораторных условиях методами восстановления нитрогрупп в указанных производных (II), на наш взгляд, являются следующие:

- восстановление чугуновой стружкой в водной среде в присутствии электролитов (этот метод ранее широко применялся в химической промыш-

ленности [3], является относительно недорогим, простым по оформлению, а условия реакции – сравнительно мягкими: 100 °С, 2-10 ч (см. методику эксперимента));

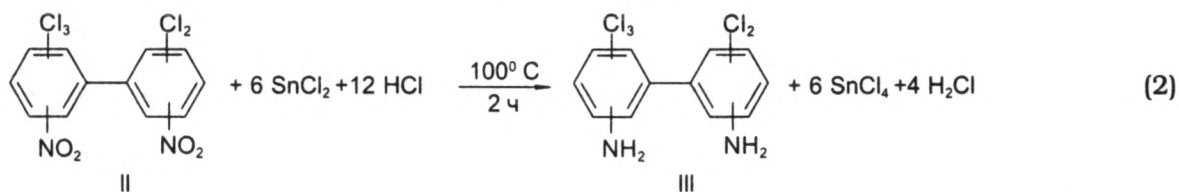
- восстановление цинковой пылью в щелочной и кислой средах (достоинства этих методов аналогичны преимуществам способов восстановления чугуновой стружкой);

- восстановление  $\text{SnCl}_2$  в соляной кислоте (этот метод уже давно зарекомендовал себя как наиболее эффективный лабораторный способ восстановления нитропроизводных ароматического ряда [5]).

В качестве метода анализа полученных после восстановления смесей соединений нами выбрана инфракрасная спектроскопия (ИКС). Другие методы, такие как элементный анализ, ГЖХ и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , являются в данном случае неинформативными, так как используемые нами технические ПХБ-5 (I) имеют в своем составе многочисленные изомеры [3] и дают широкий набор продуктов реакции, разделить которые традиционными лабораторными методами невозможно.

Сведения об эффективности того или иного способа восстановления смесей (II) можно получить экспресс-оценкой зарегистрированных ИК спектров продуктов, выделенных из реакции. Доказательством полной конверсии исходных соединений (II) в процессе восстановления является исчезновение двух полос поглощения в области 1335, 1550  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащих  $\text{NO}_2$  – группам. Присутствие в ИК спектрах выделенных после восстановления смесей, наряду с характеристическими полосами поглощения в области 3460, 3365, 1600  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к сигналам свободных групп  $\text{NH}_2$ , еще и выше указанных полос, характеризует рассматриваемый метод как неэффективный.

В результате восстановления различными способами (цинковой пылью в кислой и щелочной средах, чугуновой стружкой в присутствии растворов электролитов при одноразовом и порционном внесении реагента, хлоридом олова (II) в соляной кислоте) мы обнаружили, что полной конверсии исходная смесь динитропроизводных (II) подвергается лишь в случае восстанавливающего агента –  $[\text{SnCl}_2 + \text{HCl}]$ . При этом процесс восстановления протекает согласно уравнению (2), а выход диаминопентахлорбифенилов (III) составляет 86 %. В ИК спектре выделенной смеси (III) отсутствуют полосы поглощения  $\text{NO}_2$  – групп и имеются сигналы, характерные для свободной  $\text{NH}_2$  – группы. Данные элементного анализа также подтверждают образование продукта (III).



Во всех остальных случаях при анализе ИК спектров смесей соединений – результатов восстановления – найдено подтверждение о незаконченности процессов. Вместе с тем, было бы важным количественно оценить методы восстановления соединений (II) с использованием цинковой пыли и чугуновой стружки. Подобная оценка была сделана с помощью градуировочной зависимости, построенной на основании обработки ИК спектров стандартных смесей соединений (II) и (III).

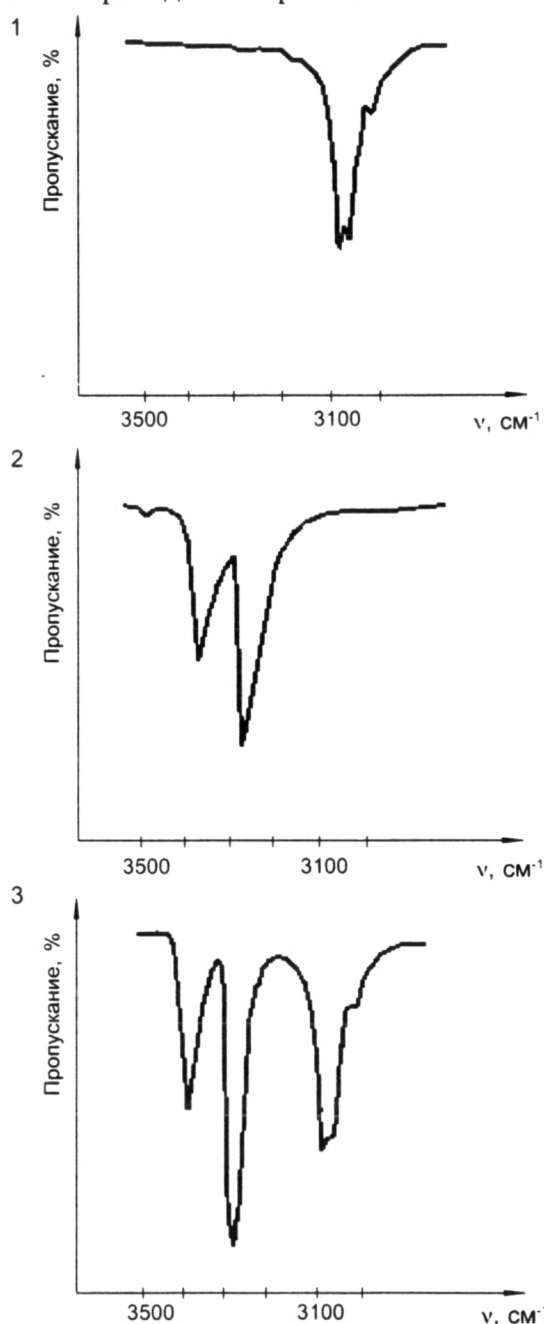
Исходные соединения (II, III), использованные в качестве стандартов при разработке методики определения количества диаминопроизводных (III) в общей смеси продуктов (результата восстановления различными реагентами), были получены в ходе настоящего исследования по описанным выше методикам и охарактеризованы ГЖХ (рис. 1), элементным анализом и спектрами ИК.

Зарегистрированный ИК спектр соединений (II) в пленке из толуола имеет следующий набор характеристических полос поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3100, 3080, 2925, 2885 (ароматические C-H), 1550, 1335 ( $\text{NO}_2$ ), а ИК спектр смеси соединений (III) – 3460, 3365, 1600 (N-H) (также в пленке из толуола).

Для количественной обработки данных с привлечением ИКС нами составлено взвешиванием 6 стандартных смесей компонентов (II, III) в следующем диапазоне: динитропентахлорбифенилы (II): диаминопентахлорбифенилы (III), мол. %: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 55:45, 50:50. ИК спектры стандартных смесей зарегистрированы также в пленке из толуола. Для каждой стандартной смеси выполнено три параллельных измерения.

Анализ ИК спектров соединений (II) и (III) и их смесей показал следующее: основные характеристические полосы валентных колебаний в области  $1550 \text{ см}^{-1}$  (группа  $\text{NO}_2$  в (II)) и  $1600 \text{ см}^{-1}$  (группа  $\text{NH}_2$  в (III)) сильно отличаются друг от друга по интенсивности и могут перекрываться в смесях соединений. Следовательно, эти сигналы не могут быть использованы для количественной оценки. Поэтому в качестве аналитической нами выбрана полоса валентных колебаний свободной  $\text{NH}_2$  – группы в области  $3460 \text{ см}^{-1}$  в спектре соединения (III). Пригодной для этих же целей полосой поглощения в спектре соединения (II) оказалась полоса в области  $3100 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания C-H – связей в ароматических нитро-

соединениях. Обе эти полосы не перекрываются ни с другими сигналами, ни друг с другом в смесях (II) и (III), сравнительно близко отстоят друг от друга и их расчетная оптическая плотность попадает в требуемый интервал 25 – 65 % [10]. Типичные ИК спектры соединений (II) и (III), а также их смеси приведены на рис. 2.



**Рис.2.** ИК спектры анализируемой области:  
1 – динитропентахлорбифенилы (II), 2 – диаминопентахлорбифенилы (III), 3 – стандартная смесь (II) : (III) = 60 : 40

При измерениях был использован метод базисной линии, проводимой к крыльям указанных выше аналитических полос, и с помощью миллиметровой шкалы измерены интенсивности фона ( $I_{0-CH}$  и  $I_{0-NH}$ ), а также пропускание в максимуме полосы поглощения ( $I_{CH}$  и  $I_{NH}$ ).

По известной формуле закона Ламберта – Бугера – Бера

$$A = \lg(I_0/I), \quad (3)$$

где  $A$  – оптическая плотность, рассчитаны  $A_{NH}$  и  $A_{CH}$  и их отношение ( $A_{NH}/A_{CH}$ ). На рис.3 представлена градуировочная зависимость, построенная в относительных координатах:  $(A_{NH}/A_{CH}) = f(C_{NH}/C_{CH})$ , где  $(C_{NH}/C_{CH})$  – отношение концентраций компонентов (III) : (II) в мол. %.

Анализ градуировочной линии показывает, что в данном случае наблюдаются некоторые отклонения от закона Ламберта – Бугера – Бера. По нашему мнению, подобный факт может быть связан как со сложным изомерным составом используемой в работе технической смеси ПХБ-5 (I), так и с возможным образованием ассоциатов в результате межмолекулярного взаимодействия ароматических диаминов (III) [10]. С увеличением в стандартных смесях концентрации соединений (III) «эффект искривления» линии усиливается. Кроме того, приготовленные стандартные смеси имеют ограниченную растворимость в толуоле при увели-

чении концентрации диаминопента-хлорбифенилов (III) и снижении концентрации динитропроизводных (II). Уже при значении концентраций соединений (III) : (II)  $> 45 : 55$  наблюдаются значительные отклонения графика от прямой линии. Поэтому рабочими свойствами, на наш взгляд, обладает лишь интервал отношения концентраций  $C_{NH}/C_{CH} = 0,11 - 0,82$  (участок, представленный на рис. 3 штрихом, не является рабочим).

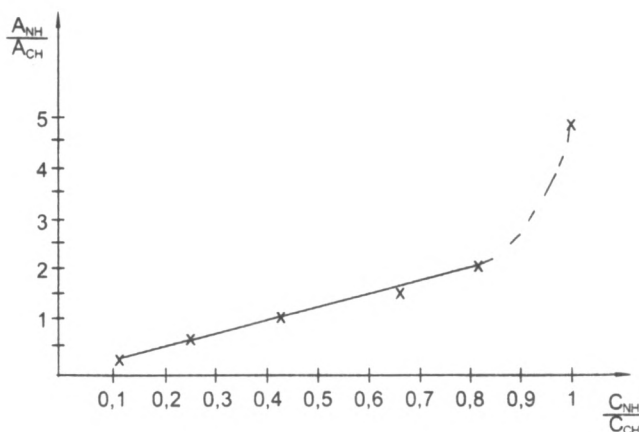


Рис.3. Градуировочная зависимость

Результаты использования градуировочной линии для оценки выделенных после восстановления различными реагентами продуктов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты восстановления соединений (II)

№ п/п	Количество смеси (II), г/моль	Восстанавливающий агент, г / моль	Выход смеси (III), %	Примечание
1	8,2 / 0,02	Zn [HO <sup>-</sup> ], 7,8 / 0,12	14	Использовали цинковую пыль марки ПЦ-2
2	4,2 / 0,01	Zn [H <sup>+</sup> ], 2,6 / 0,04	> 45	Использовали цинковую пыль марки ПЦ-2
3	20,8 / 0,05	Fe (FeCl <sub>2</sub> ), 14,0 / 0,25	33	Чугунную стружку** вносили в один прием
4	20,8 / 0,05	Fe (FeCl <sub>2</sub> ), 14,0 / 0,25	> 45	Чугунную стружку** вносили порционно
5*	41,6 / 0,1	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (HCl), 162,7 / 0,72	86	Использовали готовый SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O квалификации «ч»

\* Результат реакции установлен без использования градуировочного графика;

\*\* Содержание Fe в чугунной стружке составляет 97 %.

В табл.3 приведены аналитические характеристики выполненных измерений, определенные по методу наименьших квадратов.

Анализ табл. 2 показывает, что способ восстановления смесей (II) под действием SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

является наиболее эффективным. Причем большее значение в этом случае имеет квалификация восстанавливающего агента, так как известно, что уже действие кислорода воздуха обеспечивает быстрый переход  $Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4}$  [11].



Таблица 3

## Аналитические характеристики

№ п/п	Параметр	Значение
1	Интервал линейности закона Ламберта-Бугера-Бера, $C_{III}/C_{II}$	0,11 – 0,82
2	Уравнение регрессии $y = a + bx$ , где $x = C_{III}/C_{II}$ , $y = A_{III}/A_{II}$	$y = 0,0023 + 2,6154x$
3	Доверительные интервалы: $S_o$ ( $n = 5$ , $P = 0,95$ )	0,13
	+ $D_a$	0,23
	+ $D_b$	0,49
4	Коэффициент корреляции $R_{xy}$	0,99

Методы восстановления смесей (II) с использованием цинковой пыли ( $H^+$ ,  $HO^-$ ) и чугуновой стружки в присутствии раствора  $FeCl_2$  показали примерно одинаковый результат: полная конверсия исходных соединений (II) даже при избытке восстанавливающих агентов невозможна, а выделенная после реакции смесь соединений (II, III) загрязнена шламами и имеет темно-коричневый цвет в отличие от продукта (III) – результата восстановления  $SnCl_2$  в соляной кислоте.

**Выводы**

1. Изучены ИК спектры динитропентахлорби-

фенилов, диаминопентахлорбифенилов и их смесей. Построен градуировочный график в относительных координатах, позволяющий определить количество диаминопентахлорбифенилов в смесях, выделенных после реакции восстановления.

2. Показано, что наиболее эффективным методом восстановления динитропроизводных ПХБ является их обработка хлоридом олова (II) в соляной кислоте.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-96447).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ключев Н.А. Диоксины в России/Н.А.Ключев, Б.А.Курыляндский, Б.А.Ревич, Б.Н.Филатов. Москва, 2001. 212 с.
2. Занавескин Л.Н. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания / Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов // Успехи химии. 1998. Т.67. Вып.8. С.788-800.
3. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955. 840 с.
4. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1971. 519 с.
5. Губен-Вейль. Методы органической химии: В 2 т. М.: Химия, 1967. Т. 2. 1032 с.
6. Физер Л. Реагенты для органического синтеза: В 7 т./ Л.Физер, М.Физер. М.: Мир, 1970.
7. Несмеянов А.Н. Начала органической химии: В 2 т. / А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. М.: Химия, 1970. Т.2. 824 с.
8. Горбунова Т.И. Пентахлордифенилы в реакциях со спиртами / А.Я.Запечалов, В.Е.Кириченко и др. // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73, вып.4. С.610-614.
9. Федоров Л.А. Диоксины как фундаментальный фактор техногенного загрязнения живой и неживой природы // Практическая сертификация. 1992. Вып. 4-5 С.3-15.
10. Смит А. Прикладная ИК – спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.
11. Некрасов Б.В. Учебник общей химии. М.: Химия, 1981. 559 с.

\* \* \*

**THE IR SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF REDUCING DEGREE OF TECHNICAL POLYCHLOROBIPHENYLS DINITRODERIVATIVES**

*O.V.Koryakova, T.I.Gorbunova, A.Ya.Zapevalov, V.I.Saloutin, O.N.Chupakhin*

*The reduction of nitrogroups in dinitropentachlorobiphenils is researched by the IR spectroscopy. The reduction is carried out by pig iron shaving in presence of electrolytic solutions, zinc dust in acidic and alkaline mediums, tin (II) chloride in hydrochloric acid. The procedure of determination of diaminopentachlorobiphenils in mixtures after reduction is devised.*